

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 AOÛT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

1er dépôt

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

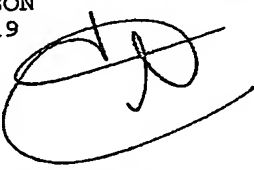
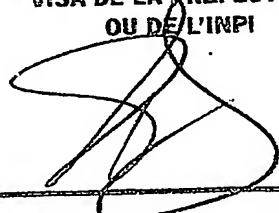
page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 543 W / 010501

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>11 SEPT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° d'enregistrement <b>0211261</b> N° d'attribution par l'INPI <b>0211261</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>11 SEP. 2002</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09  R02127	
Vos références pour ce dossier BFF 02/0124 (facultatif)			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)  Nouveaux composés comprenant un groupement thiocarbonylsulfanyle utiles pour la synthèse de composés $\alpha$ -perfluoroalkylamines par voie radicalaire			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		Société par actions simplifiée	
N° SIREN		642014526	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège		26 Quai Alphonse Le Gallo	
Rue		92510 BOULOGNE BILLANCOURT	
Code postal et ville			
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

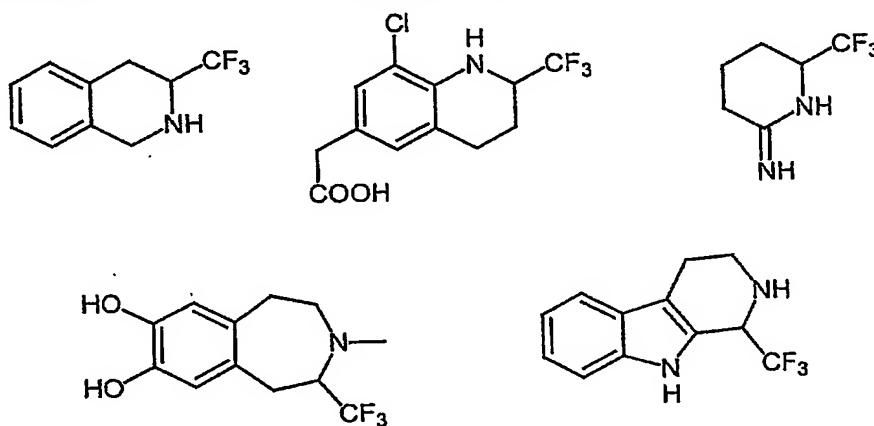
REMISE DES PIÈCES DATE <b>11 SEPT 2002</b> UEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0211261</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 010601	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		BFF 02/0124			
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b> Nom Prénom Cabinet ou Société  N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel  Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone <i>(facultatif)</i> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		CABINET LAVOIX  2 Place d'Estienne d'Orves  75441 PARIS CEDEX 09 FRANCE 01 53 20 14 20 01 48 74 54 56 brevets@cabinet-lavoix.com			
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé			
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		C. JACOBSON n° 92.1119 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La présente invention a trait à une nouvelle famille de composés utiles notamment pour la synthèse d' $\alpha$ -perfluoroalkylamines par voie radicalaire.

L'introduction d'atomes de fluor dans une molécule donnée modifie généralement de façon considérable ses propriétés chimiques. Dans le cas d'un composé biologiquement actif, l'introduction d'atomes de fluor peut notamment conduire à une modification du profil pharmacologique de la molécule.

Aussi, à l'heure actuelle, de nombreux efforts sont déployés pour développer des voies d'accès pratiques pour l'obtention de différentes classes de composés fluorés, notamment les  $\alpha$ -perfluoroalkylamines et plus particulièrement les  $\alpha$ -trifluorométhylamines.

Ainsi, à titre de composés trifluorométhylamines présentant une activité biologique intéressante, on peut par exemple citer les composés suivants :



La plupart des procédés de synthèse développés jusqu'à présent pour accéder aux  $\alpha$ -trifluorométhylamines consistent à réaliser une amination réductrice des composés trifluorométhyl cétones correspondants. Cependant, ces approches supposent généralement la mise en œuvre d'un certain nombre d'étapes pour accéder aux composés trifluorométhyl cétones de départ et se traduisent par des rendements globaux relativement peu satisfaisants à cause de la linéarité du processus ; d'autre part, cette approche est souvent incompatible avec un nombre de groupes fonctionnels sensibles à l'action de l'amine ou à celle des réducteurs utilisés, ou bien encore aux réactifs nécessaires pour la synthèse des trifluorométhyl cétones de départ.

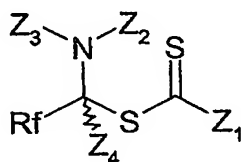
Une autre voie d'accès aux composés  $\alpha$ -trifluorométhylamines importante consiste à faire réagir divers nucléophiles, de type énolates par exemple, avec

des sels d'iminium. A ce sujet, on pourra notamment se reporter aux publications suivantes : (a) *Blond, G. ; Billard, T. ; Langlois, B. J. Org. Chem. 2001, 66, 4826-4830*. (b) *Takaya ; J. H. ; Kagoshima, H. ; Akiyama, T. Org. Lett. 2000, 2, 1577-1579*. (c) *Dolbier, W. R. ; Xu, Y. J. Org. Chem. 2000, 65, 2134-2137*. (d) *Dolbier, W. R. ; Xu, Y. J. Tetrahedron Lett. . 1998, 39, 9151-9154*. (d) *Fuchigami, T. ; Nakagawa, Y. ; Nonaka, T. J. Org. Chem. 1987, 52, 5489-5491*). Cependant, la formation d'un sel d'iminium au pied d'un groupe aussi électroattracteur qu'un trifluorométhyle nécessite en général des conditions relativement dures.

De façon inattendue, les inventeurs ont découvert un nouveau procédé permettant d'accéder aux composés  $\alpha$ -trifluorométhylamine et de façon plus générale aux composés  $\alpha$ -per-/ $\alpha$ -poly- fluoroalkyl/fluoroaryl amine de façon directe, flexible et efficace avec des rendements satisfaisants, en partant de dérivés  $\alpha$ -per-/ $\alpha$ -poly- fluoroalkyl/fluoroaryl amine comprenant une fonction thiocarbonylsulfanyle en  $\alpha$ , capables de réagir sur des oléfines.

#### COMPOSÉS DE FORMULE I

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet des composés de formule générale (I) :



FORMULE (I)

dans laquelle :

-  $Z_1$  représente un groupe choisi parmi :

- (i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,
- (ii) un groupe  $-OR^a$  ou  $-SR^a$  dans lequel  $R^a$  est un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

- un groupement  $-\text{CR}^b\text{R}^c\text{PO}(\text{OR}^d)(\text{OR}^e)$  dans lequel :

- 5      •  $\text{R}^b$  et  $\text{R}^c$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $\text{CN}$ , ou un groupement choisi parmi les groupements de type  $-\text{R}^f$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^f$ ,  $-\text{OR}^f$ ,  $-\text{SR}^f$ ,  $-\text{NR}^f\text{R}^g$ ,  $-\text{COOR}^f$ ,  $-\text{O}_2\text{CR}^f$ ,  $-\text{CONR}^f\text{R}^g$ ,  $-\text{NCOR}^f\text{R}^g$ , dans lesquels  $\text{R}^f$  et  $\text{R}^g$  désignent chacuns, de façon indépendante, un groupement alkyle, 10      alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,
- ou bien  $\text{R}^b$  et  $\text{R}^c$  forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement  $\text{C}=\text{O}$  ou  $\text{C}=\text{S}$  ou bien un cycle 15      hydrocarboné ou un hétérocycle ; et
- $\text{R}^d$  et  $\text{R}^e$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $\text{R}^f$  ;
- 20      • ou bien  $\text{R}^d$  et  $\text{R}^e$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  et  $-\text{NR}^h-$  ; où  $\text{R}^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $\text{R}^f$  ;

- (iii) un groupement  $-\text{NR}^i\text{R}^j$ , dans lequel :

- 25      -  $\text{R}^i$  et  $\text{R}^j$ , représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou
- $\text{R}^i$  et  $\text{R}^j$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, 30      comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ , ou  $-\text{NR}^h-$ , où  $\text{R}^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $\text{R}^f$ , ladite chaîne hydrocarbonée formant

avantageusement un cycle à 5 chaînons avec l'atome d'azote auquel sont rattachés  $R^I$  et  $R^{II}$ ,

- $Z_2$  et  $Z_3$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou un groupement électroattracteur, étant entendu que l'un au moins des radicaux  $Z_2$  et  $Z_3$  induit un effet électroattracteur vis à vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,
  - $Z_4$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et
  - $R_f$  représente
    - (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
    - (ii) halogénoalkyle ;
    - (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
    - (iv) un radical choisi parmi  $R_A-CF_2$ ,  $R_A-CF_2-CF_2-$ ,  $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$ ,  $CF_3-C(R_A)F-$  et  $(CF_3)R_A-$  avec  $R_A$  choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,
- et les sels de tels composés.

Un « groupement électroattracteur » au sens de la présente description, désigne un groupe permettant de diminuer la conjugaison du doublet de l'azote avec la fonction thiocarbonylsulfanyle en  $\alpha$ , en général au moins aussi électroattracteur que le groupe phényle. A titre d'exemple de groupements électroattracteur, on peut citer en particulier les groupes acyle, carboxy-, alkyloxycarbonyl-, aryloxycarbonyl-, aralkyloxycarbonyl-, carbamoyl-, cyano-, sulfonyl-, acylamino-, sulfonamino-, imino-, alkoxy-, acyloxy-.

Dans l'ensemble de la présente description, on entend couvrir par le terme de groupement "alkyle" un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, pouvant éventuellement inclure un ou plusieurs cycle(s) aliphatique(s) saturé(s). Au sens de l'invention, les groupes alkyles peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone, et ils contiennent de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone.

Parmi les radicaux alkyle envisageables, on peut notamment citer le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, octyle, decyle ou dodecyle.

De façon particulière, un groupe alkyle peut également désigner, au sens de la présente description, un groupe cycloalkyle, c'est-à-dire un radical hydrocarboné saturé cyclique, présentant de préférence de 3 à 10 atomes de carbone.

Une « chaîne polymère », au sens de la présente description, peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou encore d'une polycondensation.

Un groupement "alkoxy" désigne quant à lui, au sens de la présente description, un radical -OAlk, où Alk désigne un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Par groupement "halogénoalkyle" au sens de la présente description, on entend un radical alkyle tel que défini précédemment et substitué par au moins un atome d'halogène, où le terme "atome d'halogène" désigne ici, comme dans l'ensemble de la description, un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence un atome de fluor ou de chlore, et avantageusement un atome de fluor. Les groupements "halogénoalkyle" de l'invention peuvent ainsi être par exemple des groupements "perfluoroalkyle", c'est à dire, au sens de l'invention, des groupements répondant à la formule  $-CH_2C_nF_{2n+1}$ , où n représente un entier allant de 1 à 20.

Par ailleurs, un groupement "alcényle", au sens où il est employé dans la présente description, désigne un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, présentant au moins une double liaison  $C=C$ . Les groupes alcényles de l'invention peuvent présenter de 2 à 25 atomes de carbone et comprennent de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

De même, on entend par groupe "alcynyle" un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié et présentant au moins une triple liaison  $C\equiv C$ . Les groupes alcynyles de l'invention présentent généralement de 2 à 25 atomes de



carbone, et ils comprennent de préférence de 2 à 15 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

Un groupement "acyle" désigne quant à lui, au sens de la présente description, un groupement de formule  $-C(=O)-B$ , où B désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle tels que définis ci-dessus.

Par groupement "ester" au sens de la présente description, on entend un groupement  $-C(=O)-OB$ , où B désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle tels que définis ci-dessus.

Au sens de la présente description, un radical de type "cycle hydrocarboné" désigne un groupement cyclique saturé, insaturé ou aromatique, notamment de type cycloalkyle, cycloalcényle ou cycloalcynyle, éventuellement substitué, et comportant de 3 à 20 atomes de carbone. Un radical de type "hétérocycle" désigne quant à lui un tel cycle carboné interrompu par au moins un hétéroatome choisi par exemple parmi N, O, S, P et Si, ledit cycle carboné pouvant être saturé ou insaturé.

Un groupement "aryle" désigne quant à lui, au sens de la présente description, un groupe aromatique mono- ou polycyclique possédant généralement de 5 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 10 atomes de carbone. Ainsi, il peut par exemple s'agir d'un groupe phényle, ou encore 1- ou 2- naphthyle. Selon une variante particulière un groupe "aryle" au sens de l'invention peut intégrer un ou plusieurs hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, ou l'azote. Dans ce cas particulier, le groupe "aryle" désigne un groupement hétéroaromatique mono- ou polycyclique.

Les groupes "arylalkyles", "aralcényles" et "aralcynyles" au sens de la présente description sont respectivement des chaînes alkyles, alcényles et alcynyles substituées par un groupement aryle tel que défini ci-dessus.

Les différents radicaux peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis notamment parmi O, S, N, P et Si, ou par des groupes  $-(C=O)-$ ,  $-(C=S)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , ou amines secondaires ou tertiaires, et ils peuvent être substitués par tout type de groupements non susceptible d'interférer avec une réaction d'addition radicalaire ou de mener à des réactions parasites entre les composés en présence, et notamment par un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements alkoxycarbonyl ou aryloxy-carbonyl ( $-COOR$ ), carboxy ( $-COOH$ ), acyloxy ( $-O_2CR$ ), carbamoyl ( $-CONR_2$ ), cyano ( $-CN$ ), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ( $-OH$ ), amino ( $-NR_2$ ) ou ( $-NH_2$ ), halogène, perfluoroalkyle ( $C_nF_{2n+1}$ ), allyle, époxy, alkoxy ( $-OR$ ), thioalkoxy ou thioaryloxy ( $-SR$ ), sulfones, phosphonates, un groupement silylé, un atome d'halogène, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acides sulfoniques ou phosphoniques, les chaînes polyoxyde d'alkylène (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère, lesdits substituants pouvant éventuellement être interrompus par des hétéroatomes. Il est des compétences de l'homme du métier de choisir la nature des différents groupements et substituants présents dans les composés mis en œuvre pour éviter toute réaction secondaire indésirable.

Selon une variante de l'invention,  $Z_1$  représente un groupement alkyle ou aryle.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré,  $Z_1$  représente un groupe  $-OR^1$ . Dans ce cas,  $R^1$  est de préférence un groupe choisi parmi les alkyles, aralkyles ou cycloalkyles. Encore plus préférentiellement,  $R^1$  représente un groupe alkyle.

Selon une variante avantageuse de l'invention,  $Z_4$  représente un atome d'hydrogène et  $R_f$  une chaîne perfluoroalkyle, de préférence un radical trifluorométhyle.

Selon une variante préférée de l'invention, l'un au moins des groupes  $Z_2$  et  $Z_3$  représente un groupement acyle, par exemple un acétyle, ou alkoxycarbonyl.

Les différents radicaux peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis notamment parmi O, S, N, P et Si, ou par des groupes  $-(C=O)-$ ,  $-(C=S)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ , ou amines secondaires ou tertiaires, et ils peuvent être substitués par tout type de groupements non susceptible d'interférer

5 avec une réaction d'addition radicalaire ou de mener à des réactions parasites entre les composés en présence, et notamment par un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle  $(-COOR)$ , carboxy  $(-COOH)$ , acyloxy  $(-O_2CR)$ , carbamoyle  $(-CONR_2)$ , cyano  $(-CN)$ , alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle,

10 arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy  $(-OH)$ , amino  $(-NR_2)$  ou  $(-NH_2)$ , halogène, perfluoroalkyle  $(C_nF_{2n+1})$ , allyle, époxy, alkoxy  $(-OR)$ , thioalkoxy ou thioaryloxy  $(-SR)$ , sulfones, phosphonates, un groupement silylé, un atome d'halogène, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels

15 alcalins d'acides sulfoniques ou phosphoniques, les chaînes polyoxyde d'alkylène (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère, lesdits substituants pouvant éventuellement être interrompus par des hétéroatomes. Il est des compétences de l'homme du métier de choisir la nature des différents groupements

20 et substituants présents dans les composés mis en œuvre pour éviter toute réaction secondaire indésirable.

Selon une variante de l'invention,  $Z_1$  représente un groupement alkyle ou aryle.

25 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré,  $Z_1$  représente un groupe  $-OR^a$ , où  $R^a$  est tel que défini précédemment. Dans ce cas,  $R^a$  est de préférence un groupe choisi parmi les alkyles, aralkyles ou cycloalkyles. Encore plus préférentiellement,  $R^a$  représente un groupe alkyle.

30 Selon une variante avantageuse de l'invention,  $Z_4$  représente un atome d'hydrogène et  $R_f$  une chaîne perfluoroalkyle, de préférence un radical trifluorométhyle.

Selon une variante préférée de l'invention, l'un au moins des groupes  $Z_2$  et  $Z_3$  représente un groupement acyle, par exemple un acétyle, ou alkoxy-carbonyle.

Sont également avantageux à titre de groupements électroattracteurs  $Z_2$ ,  $Z_3$ , des groupements tels que le t-butoxycarbonyle (Boc), le benzyloxycarbonyle, souvent utilisés pour protéger les amines car faciles à enlever.

Dans ce cadre, il est particulièrement préféré que l'autre groupement  $Z_2$  ou  $Z_3$  représente un atome d'hydrogène.

Lorsque  $Z_1$  représente un groupe alkyle, aryle,  $-SR^a$ , ou  $OR^a$  avec  $R^a$  choisi parmi les groupes alkyles, arylalkyles, cycloalkyles,

-  $Z_4$  représente avantageusement un atome d'hydrogène,

-  $R_f$  représente avantageusement une chaîne perfluoroalkyle, de préférence un trifluorométhyle,

-  $Z_2$  représente avantageusement un groupe électroattracteur, tel que les groupements acyle ou alkoxy-carbonyle dont notamment le t-butoxycarbonyle ou le benzyloxycarbonyle,

-  $Z_3$  représente, de manière avantageuse, soit un groupe électroattracteur identique ou différent de  $Z_2$ , tel que les groupements acyle ou alkoxy-carbonyle dont notamment le t-butoxycarbonyle et le benzyloxycarbonyle, soit un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle.

A titre illustratif des composés conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le composé dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle.

#### **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE FORMULE I**

Selon un second aspect, l'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I).

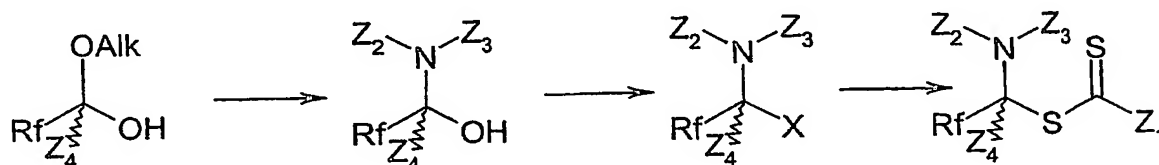
Ce procédé comprend les étapes successives suivantes :

a) une substitution nucléophile de la fonction alkoxy de l'hémiacétal  $R_f-C(OAlk)(OH)Z_4$  par addition d'un dérivé  $Z_2Z_3NH$  de façon à obtenir un composé de formule  $R_f-C(NZ_2Z_3)(OH)Z_4$ , où Alk désigne un groupe alkyle, et où  $R_f$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  ont le sens précité ;

b) une halogénéation de la fonction hydroxyle du composé obtenu à l'issue de l'étape (a),

c) une substitution du groupement halogène introduit dans l'étape (b) par un dérivé de thiocarbonylsulfanyle ( $Z_1-C(=S)-S-$ ) sous forme de sel de métal alcalin,  $MS-(CS)-Z_1$ , où  $Z_1$  a le sens précité et où M désigne un métal alcalin.

Ainsi, le procédé de préparation d'un composé de formule (I) selon l'invention peut être représenté par le schéma de synthèse général suivant :



dans lequel  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ , Rf et M ont les définitions précitées, Alk désignant un groupe alkyle et X un halogène.

Quelle que soit leur structure exacte, les hémiacétals  $Rf-C(OAlk)(OH)Z_4$  et hydrates  $Rf-C(OH)_2Z_4$  utilisables à titre de composés de départ dans l'étape (a) sont facilement accessibles. Si certains de ces composés sont disponibles commercialement, ils peuvent être également préparés selon différents modes d'obtention décrits dans les publications suivantes : (a) Gross, U. ; Rüdinger, S. in *Organo-Fluorine Compounds* ; Baasner, B. ; Hagemann, H. ; Tatlow, J. C., Eds ; Houben-Weyl : *Methods of Organic Chemistry* ; Thieme : Stuttgart, 1999 ; Vol E10a. (b) Banks, R. E. ; Smart, B. E. ; Tatlow, J. C. *Organofluorine Chemistry : Principles and Commercial Applications* ; Plenum Press : New York, 1994. (c) Hudlicky, M. ; Pavlath, A. E. *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II. A Critical Review* ; ACS Monograph 187 ; American Chemical Society : Washington DC, 1995.

Selon un mode de réalisation particulier, le dérivé amine  $Z_2Z_3NH$  mis en œuvre dans l'étape (a) est un amide, de préférence, il s'agit de l'acétamide. A titre illustratif et non limitatif des solvant convenant à l'étape (a) selon l'invention, on peut notamment citer le dioxane, le tétrahydrofurane ou le diméthyl éther d'éthylène glycol (DME).

De préférence, l'halogénéation réalisée dans l'étape (b) du procédé consiste en une chloration. Comme agents de chloration permettant de substituer une fonction hydroxyle par un atome de chlore dans l'étape (b), s'avèrent particulièrement intéressants dans le cadre de l'invention le chlorure de thionyle,

l'oxychlorure de phosphore, le trichlorure de phosphore et le pentachlorure de phosphore.

A titre représentatif des solvants pouvant convenir à la réalisation de l'étape (c), on peut plus particulièrement citer l'acétone, l'acétonitrile, l'éthanol, l'isopropanol, le méthanol, la méthyle éthyle cétone, le *N,N*-diméthylformamide (DMF), et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Parmi les dérivés comprenant une fonction thiocarbonylsulfanyle ( $Z_1-C(=S)-S-$ ) pouvant être mis en oeuvre dans l'étape (c), on peut citer en particulier, les composés xanthates ( $Z_1=OR^a$ ), dithiocarbamates ( $Z_1=NR^bR^c$ ), trithiocarbonates ( $Z_1=SR^a$ ). En ce qui concerne les groupements  $R^a$ ,  $R^b$ , et  $R^c$ , ils répondent aux définitions soumises précédemment. A titre préférentiel, on peut citer les dérivés xanthate, par exemple l'O-éthylxanthate de potassium.

Les composés de formule (I) se révèlent particulièrement intéressants dans le cadre de réactions de synthèse organique par voie radicalaire.

En effet, sous une activation chimique ou photochimique, les composés de formule (I) conduisent à des radicaux  $Rf-C^*(Z_4)(NZ_2Z_3)$ . Ces radicaux peuvent alors réagir avec des composés insaturés tels que les oléfines.

Par *activation*, on entend un processus permettant la création d'un radical  $Rf-C^*(Z_4)(NZ_2Z_3)$  à partir d'un composé de formule (I). Cette activation peut notamment être induite par les photons d'une source lumineuse (activation photochimique), par la décomposition thermique d'un peroxyde ou d'un composé diazo (activation chimique), ou par l'autoxydation d'un composé sensible à l'oxygène comme le triéthylborane.

## 25 UTILISATION DES COMPOSÉS DE FORMULE (I)

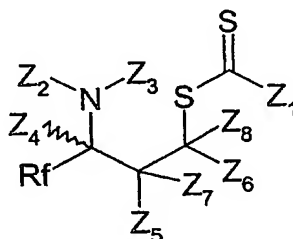
L'utilisation des composés de formule (I) en synthèse organique radicalaire mettant à profit ce type de processus constitue un autre aspect de l'invention.

Plus précisément, les composés de formule (I) sont particulièrement utiles en synthèse organique radicalaire, à titre de source de radicaux ( $Rf-C^*(Z_4)(NZ_2Z_3)$ ), activable photochimiquement ou chimiquement.

Dans ce cadre, les composés de formule (I) peuvent être utilisés pour introduire un groupement  $Rf(Z_4)(NZ_2Z_3)C-$ , notamment perfluoroalkylamine, en particulier le radical 2,2,2-trifluoroéthylamine, sur une oléfine.

## 5 PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE FORMULE (II)

Ainsi, selon un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation des composés de formule (II) :



FORMULE (II)

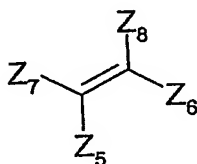
dans laquelle :

- $Rf$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  et  $Z_4$  ont les définitions précitées,
- $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, une chaîne polymère, un groupe  $-(CH_2)_m-OR^k$ ,  $-CH(OR^k)(OR^l)-$ ,  $-(CH_2)_m-SR^k$ ,  $-(CH_2)_m-SO_3R^k$ ,  $-(CH_2)_m-NO_2$ ,  $-(CH_2)_m-CN$ ,  $-(CH_2)_m-R^k$ ,  $-(CH_2)_m-PO(OR^kR^l)_2$ ,  $(CH_2)_m-SiR^kR^lR^m$ ,  $-(CH_2)_m-COOR^k$ ,  $-(CH_2)_m-NCOR^k$ ,  $-(CH_2)_m-NR^kR^l$ ,
- dans lesquels :
  - $R^k$ ,  $R^l$  et  $R^m$  désignent chacun de façon indépendante un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle, alcynyle, aralkyle, alkaryle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,
  - ou bien  $R^k$  et  $R^l$  forment ensemble avec l'atome auquel ils sont rattachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle;
  - $m$  désignant un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence allant de 1 à 100, et de manière avantageuse de 1 à 20;

ou bien  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$  forment deux à deux un ou plusieurs cycle(s) hydrocarboné(s) ou hétérocycle(s), les groupes  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  ou  $Z_8$  ne formant pas de cycle étant choisis parmi les radicaux précités,

lesdits groupes alkyle, alkoxy, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, cycle carboné, aryle, arylalkyle, aralcényle, aralcynyle étant tels que définis précédemment,

ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (I), avec au moins une oléfine de formule (III) :



Formule (III)

dans laquelle  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$  sont tels que définis ci-dessus, en présence d'une source de radicaux libres, dans un solvant organique inerte vis-à-vis des radicaux, et la récupération dudit composé de formule générale (II).

Plus précisément, la préparation des composés de formule (II) consiste en une addition radicalaire d'un composé de formule (I) sur une oléfine de formule (III).

Généralement, l'oléfine mise en œuvre est introduite à raison de 1 à 3 équivalents par rapport au composé de formule (I).

Selon un mode de réalisation spécifique, l'oléfine de formule (III) est un composé dans lesquels les groupements  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$  sont choisis parmi les groupements suivants :

- hydrogène
- -OAc
- -CH<sub>2</sub>-OAc
- -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OAc
- -CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>
- -CH<sub>2</sub>-CN
- -CH(OEt)<sub>2</sub>
- -CH<sub>2</sub>-P(O)(OEt)<sub>2</sub>



- pyrrolidin-2-one
- 2-méthyl-isoindole-1,3-dione
- (4-bromo-phényl)-diméthylamine

ou bien Z<sub>5</sub> et Z<sub>6</sub> ou Z<sub>7</sub> et Z<sub>8</sub> forment ensemble un cycle 1,3-dioxol-2-one,

5 où le symbole « Ac » représente un groupe acétyle, « Et » représente un groupe éthyle, et « Me » représente un méthyle.

A titre illustratif et non limitatif, l'oléfine de formule (III) mise en œuvre peut être choisie parmi les composés suivants : acétate de vinyle, hex-5-èn-2-one, acétate d'allyle, vinyltriméthylsilane, but-3-ènenitrile, 3,3-diéthoxypropène,  
10 diéthyle allylphosphonate.

La source de radicaux libres désigne, au sens de la présente description, une source capable d'activer les composés de formule (I), et donc d'amorcer la réaction radicalaire. Ceux-ci peuvent, en effet, subir une activation de nature photo-chimique, par exposition à la lumière notamment, ou chimique, par la  
15 décomposition d'un peroxyde, par exemple.

De préférence, l'activation résulte de la décomposition d'un amorceur chimique tel qu'un peroxyde ou un composé diazo (décomposition thermique) ou décomposition, par autoxydation avec l'oxygène, d'un composé organométallique tel que le triéthylborane, le diéthylzinc, un trialkylaluminium.

20 Ainsi, comme exemples de peroxydes particulièrement adaptés à titre de source de radicaux libres dans le procédé de l'invention, on peut notamment citer le diisobutyl peroxyde, cumyl peroxyneodecanoate, ter-amyl peroxyneodecanoate, di(2-éthylhexyl) peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneodecanoate, le dibutyl peroxydicarbonate, dicétyl peroxydicarbonate, dimyristyl peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneohéptanoate, tert-amyl peroxy-pivalate, didecanoyle peroxyde, tert-amyl peroxy-2-éthylhexanoate, tert-butyl peroxyisobutyrate, 1,4-di(tert-butylperoxycarbo)cyclohexane, tert-butyl peroxyacétate, tert-butyl peroxybenzoate, di-tert-amyl peroxyde, tert-butyl cumyl peroxyde, le peroxyde de bis-tertobutyl, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de dilauroyle ou le di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate.  
30

Quelle que soit sa nature exacte, la source de radicaux libres mise en œuvre selon le procédé de l'invention est utilisée dans des conditions permettant la production de radicaux libres, ce qui est généralement réalisé par activation

thermique, c'est à dire en élevant la température du milieu réactionnel, généralement à une température de l'ordre de l'ambiante (environ 20°C) à 200 °C, de préférence de 40°C à 180°C, avantageusement de 80°C à 160 °C. La production de radicaux libres peut également être réalisée à basse température, généralement à une température inférieure à l'ambiante, de préférence de 10 °C à -78°C, en utilisant des sources de radicaux libres sensibles au processus d'autoxydation avec l'oxygène. De façon générale, le choix de la source de radicaux libres dépend de la température à laquelle on souhaite réaliser la réaction.

La quantité de la source de radicaux libres à introduire dans la milieu dépend de plusieurs paramètres dont notamment de son efficacité, de son mode d'introduction, de la pureté des réactifs, de la concentration du milieu réactionnel, de l'efficacité de l'oléfine comme piège à radicaux. Il est des compétences de l'homme de l'art d'ajuster la quantité de source de radicaux libre à introduire dans le milieu en fonction de ces différents paramètres. Généralement, la source de radicaux libres utilisée est introduite en une quantité telle que la quantité de radicaux libres qu'elle est susceptible de libérer est comprise entre 50 % et 200 % en mole, et de préférence comprise entre 2 % et 30 % en mole, par rapport à la quantité molaire totale de fonctions thiocarbonylsulfanyles portées par les composés de formule (I) présents dans le milieu.

Le solvant mis en œuvre dans le procédé de préparation des composés de formule (II) est choisi parmi les solvants utilisés classiquement en synthèse radicalaire, comme le 1,2-dichloroéthane, le dichlorométhane, le benzène, le toluène, le trifluorométhylbenzène (trifluorotoluène), le chlorobenzène, l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, l'octane, l'acétate d'éthyle, l'alcool tertiobutylique.

La réaction est généralement réalisée sous pression atmosphérique, à la température d'ébullition du solvant choisi.

#### COMPOSÉS DE FORMULE (II)

Les composés de formule (II) obtenus par le procédé défini précédemment sont nouveaux et constituent également, un objet de la présente invention.

Parmi les composés de formule (II), on peut particulièrement citer :

- l'ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- 5 - l'ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyl acétique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthyl-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- 10 - l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- 15 - l'ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl)-phosphonique diéthylique,
- l'ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl acétique,
- 20 - l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1yl)-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-[(4-bromo-phényl)-méthanesulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique.

## **PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION DES COMPOSÉS DE FORMULE (II)**

Le procédé de transformation des composés de formule (II) constitue également un objet de la présente invention.

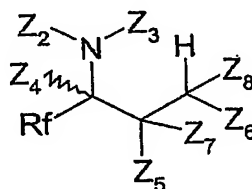
30 En l'occurrence, le procédé selon l'invention comprend la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) dans l'une des réactions suivantes :

- réduction,
- élimination,

- addition sur une oléfine,
- oxydation du carbone portant la fonction thiocarbonylsulfanyle en aldéhyde,

lesdites réactions aboutissant à la transformation ou au déplacement de la fonction thiocarbonylsulfanyle.

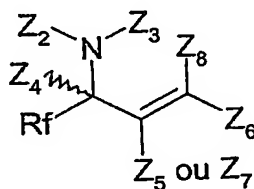
Par réaction de « réduction » au sens de la présente description, on entend toute réaction impliquant l'apport d'électrons par un réactif réducteur riche en électrons à la fonction thiocarbonylsulfanyle du composé de formule (II). Cette réaction se traduit par la substitution de la fonction thiocarbonylsulfanyle par un atome d'hydrogène tel que représenté dans la formule générale (IV) :



Formule (IV)

dans laquelle les groupes Rf, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>, Z<sub>5</sub>, Z<sub>6</sub>, Z<sub>7</sub> et Z<sub>8</sub>, ont le sens précité.

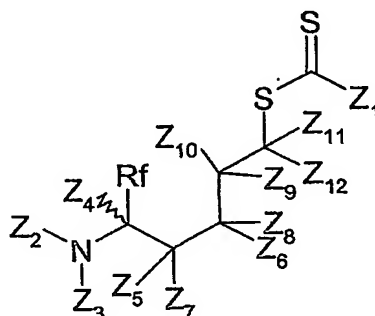
La réaction « d'élimination », au sens où elle est employée dans la présente description, désigne une réaction résultant de deux départs successifs ou concertés de deux entités de nature différente, à savoir d'un proton H<sup>+</sup> provoqué par l'attaque d'une base, d'une part, et le départ de l'anion <sup>-</sup>S(CS)Z<sub>1</sub> provoqué par le carbanion voisin (en α). Cette réaction conduit à l'obtention d'un produit comprenant une double liaison entre le carbone portant initialement la fonction thiocarbonylsulfanyle et le carbone en α, répondant à la formule générale (V):



Formule (V)

dans laquelle les groupes Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>, Z<sub>5</sub>, Z<sub>7</sub>, Z<sub>8</sub>, Z<sub>6</sub>, et Rf ont le sens précité, étant entendu que l'un au moins des groupes Z<sub>5</sub> et Z<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène.

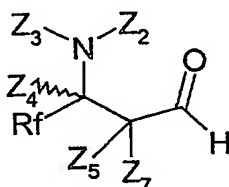
Une réaction « d'addition radicalaire » d'un composé (II) sur une oléfine  $Z_9Z_{10}(C=C)Z_{11}Z_{12}$ , en présence d'une source de radicaux libres, répondant aux définitions soumises précédemment, conduit à l'obtention d'un composé répondant à la formule générale (VI) :



Formule (VI)

dans laquelle  $R_f$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ ,  $Z_5$ ,  $Z_6$  sont tels que définis précédemment et,  $Z_9$ ,  $Z_{10}$ ,  $Z_{11}$  et  $Z_{12}$  répondent aux définitions précitées pour  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$ .

Par « oxydation du carbone portant la fonction thiocarbonylsulfanyle en aldéhyde », on entend toute réaction, en présence d'un acide organique ou minéral, d'un composé de formule (II) dans laquelle  $Z_6$ ,  $Z_8$  représentent chacun un radical acyloxy- et un atome d'hydrogène, conduisant aux composés de formule générale (VII) :



Formule (VII)

dans laquelle  $R_f$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ ,  $Z_5$  et  $Z_7$  sont tels que définis précédemment.

L'aldéhyde (VII) obtenu sous la forme d'un acétal entre également dans l'esprit de l'invention.

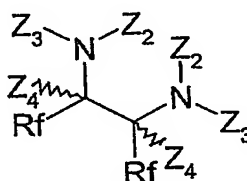
A titre illustratif des composés obtenus par un des procédés de transformation des composés de formule (II) ci-dessus, on peut citer en particulier :

- le *N*-[3-(2-Oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide,
- le *N*-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl] acétamide,

- l'ester de l'acide dithiocarbonique S-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoroéthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} ester O-éthylque,
- le N-[1-(5-Bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- le N-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide.

#### PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE FORMULE (IV)

- 10 Après activation photochimique ou chimique en l'absence de composés réactifs, les composés de formule (I) peuvent conduire à la formation d'un composé de formule générale (VIII) :



FORMULE (VIII).

- 15 dans laquelle Rf, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> et Z<sub>4</sub> sont tels que définis ci-dessus.

Le procédé de préparation de tels composés de formule (VIII) constitue, selon un autre aspect, un objet de l'invention.

- Plus précisément, le procédé selon l'invention comprend une étape de dimérisation radicalaire d'un composé de formule générale (I) et une étape de  
20 récupération dudit composé de formule (VIII).

Au sens de la présente invention, on entend par *dimérisation radicalaire*, la formation d'une liaison carbone-carbone entre deux radicaux (Z<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>N)(Rf)(Z<sub>4</sub>)C• identiques.

- Dans ce cadre, il est particulièrement préféré que l'un au moins des  
25 groupes Z<sub>2</sub> et Z<sub>3</sub> représente un groupe acyle.

- En ce qui concerne les conditions de température et de pression ainsi que la nature du solvant et de la source de radicaux libres convenant particulièrement au procédé de dimérisation radicalaire selon l'invention, elles répondent aux définitions précédemment soumises pour le procédé de préparation des  
30 composés de formule (II).

En général, le composé (VIII) est obtenu dans ce cadre par addition du composé (I) sur lui-même, en présence d'une quantité au moins stoechiométrique d'une source de radicaux libres.

Comme il a été précédemment souligné, un avantage des composés (I) selon l'invention est qu'ils possèdent une grande réactivité en synthèse radicalaire, notamment vis-à-vis des oléfines.

Ces composés s'avèrent particulièrement utiles dans ce cadre pour introduire un groupement  $(Z_2Z_3N)(Rf)(Z_4)C-$  sur une grande variété d'oléfines, fonctionnalisées ou non.

Un autre avantage est que le procédé de préparation des composés de formule (II) constitue une voie d'accès aux dérivés  $\alpha$ -perfluoroalkylamine particulièrement flexible. En effet, la fonction thiocarbonylsulfanyle  $(Z_1-C(=S)-S-)$  présente sur le composé (II) peut être aisément réduite, éliminée, ou bien encore donner lieu à plusieurs réactions radicalaires successives. Les produits résultants peuvent ainsi représenter un squelette particulièrement avantageux pour accéder à des structures trifluorométhylées complexes.

De manière générale, les produits de départs et réactifs mis en oeuvre dans les procédés de préparation des composés de formule (I), (II), et (VIII) sont peu coûteux.

De plus, le procédé de préparation des composés de formule (II) selon l'invention requiert avantageusement des conditions expérimentales neutres d'où une compatibilité avec un grand nombre de fonctions chimiques qui peuvent être présentes sur le partenaire oléfinique.

De façon particulièrement intéressante, les composés de formule (II) au sens de l'invention, constituent un accès convergent et rapide à des structures élaborées contenant une grande diversité de fonctions.

Enfin, la présence du groupe thiocarbonylsulfanyle, en particulier d'un groupe xanthate, sur le produit d'arrivée (II) fournit avantageusement une entrée à la chimie extrêmement riche du soufre (via les thiols, les sulfures, les sulfones, les acides sulfoniques, les sulfonamides, les sels de sulfonium, les ylures de soufre, etc.)

Les exemples suivants sont présentés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

## EXEMPLES

5

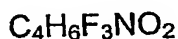
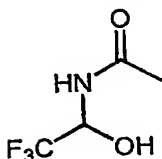
### EXEMPLE DE PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE COMPOSÉS DE FORMULE (I)

**Exemple 1** : Préparation du dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle.

10

N-(2,2,2-trifluoro-1-hydroxy-éthyl)-acétamide

a



$$M = 157,09 \text{ g.mol}^{-1}$$

#### 15 Réaction :

Une solution de 2,2,2-trifluoro-1-méthoxy-éthanol (6,50 g, 50 mmol) et d'acétamide (2,95 g, 50 mmol) dans 75 ml de 1,4-dioxane est portée au reflux pendant une heure. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

#### 20 Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 4/6).

#### Produit :

Cristallin blanc.

#### Rendement :

25 65%

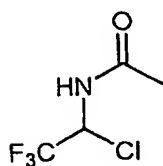
PF (°C)

117-119 (acétate d'éthyle-heptane)



*N*-(1-Chloro-2,2,2-trifluoro-éthyl)-acétamide

b



$C_4H_5ClF_3NO$

$M = 175,54 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

- 5 Une solution de l'alcool a (2,00 g, 12,73 mmol) et de pentachlorure de phosphore (3,05 g, 14,64 mmol) est agitée à température ambiante pendant 30 minutes puis à 70°C pendant 15 minutes. Après évaporation sous pression réduite, le résidu est purifié.

Purification :

- 10 Cristallisation.

Produit :

Cristallin blanc.

Rendement :

59%

15

PF (°C)

78-81 (éther de pétrole)

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

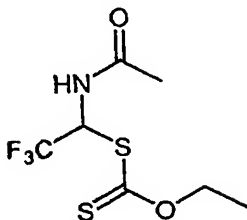
- 20 2,14 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 6,34 (qd, J= 5,3 Hz, 11,1 Hz, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 6,47 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>)(CCl<sub>4</sub>)

3436 (NH); 3315 (NH); 2995; 1726 (C=O); 1497; 1370; 1345; 1282; 1253; 1221;

- 25 1203; 1140.

Ester de l'acide dithiocarbonique S-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl) ester O-  
éthylrique c


 $C_7H_{10}F_3NO_2S_2$ 
 $M = 261,29 \text{ g.mol}^{-1}$ 

5 Réaction :

A une solution du composé chloré b (208 mg, 1,18 mmol) dans 5 ml d'acétone est ajouté le sel d'éthylxanthogénate de potassium (208 mg, 1,29 mmol). Après 15 minutes à température ambiante le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris dans l'éther, filtré et concentré à nouveau sous pression réduite.

Purification :

chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/8).

Produit :

Cristallin blanc.

15 Rendement :

100%

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,44 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,09 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 4,69 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 6,59 (qd, J= 7,6 Hz, 10,0 Hz, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 6,89 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

13,68 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 22,96 (CH<sub>3</sub>CO); 57,83 (q, J= 38 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 71,42 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 123,48 (q, J= 280 Hz, CF<sub>3</sub>); 169,63 (C=O); 206,87 (C=S).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>)(CCl<sub>4</sub>)

3441 (NH); 2983; 1714 (C=O); 1489; 1368; 1331; 1270; 1234; 1196; 1122; 1047.

PF (°C)

84-86 (acétate d'éthyle-heptane)

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

5 262 (MH<sup>+</sup>), 279 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	32,18	3,86
	Trouvé (%)	32,57	3,91

10

## PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE FORMULE (II)

### ADDITIONS RADICALAIRES

#### Mode opératoire général :

15

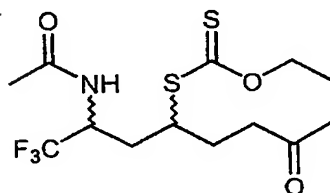
Une solution de xanthate (n mmol) et d'oléfine (2n mmol) dans 2n ml de 1,2-dichloroéthane est portée au reflux sous argon pendant quelques minutes avant d'y ajouter du DLP à raison de 2 à 5 mol% / n toutes les 90min. Une fois le xanthate de départ entièrement consommé, le milieu réactionnel est ramené à

20 température ambiante (environ 20°C) puis concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

#### Exemple 2 :

Ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyl]

25 dithiocarbonique ester O-éthylque



C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

M = 359,43 g.mol<sup>-1</sup>

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 160 mg ( 0,61 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 142  $\mu$ l (1,23 mmol) de hex-5-en-2-one dans 2 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1

5 heure 30 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/1).

Produit :

Huile jaune pâle.

10 Rendement :

88% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,37 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,39 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,67-1,86 (m, 2H); 1,90-2,16 (m, 6H); 1,98 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,10 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,11 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,12 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,51-2,70 (m, 4H); 3,64 (m, 1H, CHS); 3,87 (m, 1H, CHS); 4,58 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,61 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,75 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 4,81 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 6,35 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 6,57 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

20

RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

13,78 (2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 23,07 (2 CH<sub>3</sub>CON); 25,59 (CH<sub>2</sub>); 29,16(CH<sub>2</sub>); 29,97 (CH<sub>3</sub>CO); 30,06 (CH<sub>3</sub>CO); 32,74 (CH<sub>2</sub>); 34,19 (CH<sub>2</sub>); 40,24 (CH<sub>2</sub>); 40,61 (CH<sub>2</sub>); 46,51 (CHS); 47,07 (CHS); 48,33 (q, J= 32 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 48,56 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 70,49 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,65 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 124,88 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 125,10 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,39 (NC=O); 170,77 (NC=O); 207,32 (C=O); 208,15 (C=O); 213,69 (C=S); 214,09 (C=S).

25

IR ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>)

3442 (NH); 2983; 1714 (C=O); 1703 (C=O); 1504; 1443; 1369; (CCl<sub>4</sub>) 1238; 1185; 1133; 1112; 1050.

30

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

360 (MH<sup>+</sup>), 377 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

5	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	43,44	5,61
		Trouvé (%)	43,65	5,77

### Exemple 3 :

**Ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylique**

10

#### Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg ( 0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 200 mg (2,31 mmol) de 1,3-dioxol-2-one dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 20% de DLP et 6 heures de reflux.

15

#### Purification :

Chromatographie sur gel de silice (éther-éther de pétrole 4/6 à 6/4).

#### Produit :

Premier diastéréoisomère :

20 R<sub>f</sub> (éther-éther de pétrole 6/4) = 0,30, huile jaune pâle qui cristallise lentement avec le temps.

Second diastéréoisomère :

R<sub>f</sub> (éther-éther de pétrole 6/4) = 0,16, cristallin incolore.

#### 25 Rendement :

72% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

Premier diastéréoisomère

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,46 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,16 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ); 4,69 (q,  $J = 7,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 5,12 (d,  $J = 5,3$  Hz, 1H,  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}$ ); 5,17 (qd,  $J = 7,6$  Hz, 10,0 Hz, 1H,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 6,04 (d,  $J = 5,3$  Hz, 1H, CHS); 7,38 (d,  $J = 10,0$  Hz, 1H, NH).

5 RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)

13,56 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 22,61 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 51,18 (q,  $J = 29$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 71,55 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 77,68 ( $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}$ ); 83,55 (CHS); 123,16 (q,  $J = 283$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 152, 95 ( $\text{OC}=\text{O}$ ); 171,92 ( $\text{NC}=\text{O}$ ); 205,72 ( $\text{C}=\text{S}$ ).

10 IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CCl}_4$ )

3432 (NH); 3343 (NH); 2959; 1842; 1816 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1741 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1709; 1500; 1709; 1500; 1371; 1273; 1236; 1192; 1141; 1047.

Masse (IC,  $\text{NH}_3$ )

15 348 ( $\text{MH}^+$ ); 365 ( $\text{MNH}_4^+$ ).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	34,58	3,48
	Trouvé (%)	34,28	3,47

20 Second diastéréoisomère

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

1,48 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,13 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ); 4,72 (q,  $J = 7,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 4,85 (dd,  $J = 5,3$  Hz, 5,3 Hz, 1H,  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}$ ); 5,19 (qdd,  $J = 7,6$  Hz, 5,3 Hz, 10,0 Hz, 1H,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 6,06 (d,  $J = 10,0$  Hz, 1H, NH); 6,35 (d,  $J = 5,3$

25 Hz, 1H, CHS).

RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)

13,86 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 22,40 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 52,86 (q,  $J = 30$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 72,75 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 77,29 ( $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}$ ); 85,58 (CHS); 125,03 (q,  $J = 283$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 153, 75

30 ( $\text{OC}=\text{O}$ ); 173,66 ( $\text{NC}=\text{O}$ ); 208,71 ( $\text{C}=\text{S}$ ).

IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )( $\text{CCl}_4$ )

3258 (NH); 3064 (NH); 2985; 1818 (C=O); 1686; 1549; 1442; 1360; 1298; 1255;  
1135; 1076; 1047.

5 Masse (IC,  $\text{NH}_3$ )

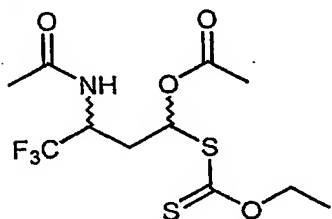
348 ( $\text{MH}^+$ ); 365 ( $\text{MNH}_4^+$ ).

Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	34,58	3,48
	Trouvé (%)	34,81	3,44

10

#### Exemple 4 :

**Ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluorobutyl acétique**



15

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_4\text{S}_2$        $M = 347,38 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de

xanthate de l'exemple 1 et 85  $\mu\text{L}$  (0,92 mmol) d'acétate de vinyl dans 1,5 ml de

20 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 2,5% de DLP et 1 heures et 30 minutes de reflux.

#### Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 2/8 à 3/7).

#### Produit :

25 Huile épaisse jaune pâle qui cristallise avec le temps

#### Rendement :

95% (2 diastéréoisomères dans un rapport 4/6)

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,38 (t, J= 7,6 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,39 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,03 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>); 2,06 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,07 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,12-2,22 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,38-2,51 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 4,60 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,61 (q, J= 7,6 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,70-4,83 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 6,53 (dd, J= 10,0 Hz, 2,9 Hz, 1H, CHS); 6,62 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 6,64 (dd, J= 8,2 Hz, 4,7 Hz, 1H, CHS); 6,78 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

13,60 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 20,66 (CH<sub>3</sub>CO); 20,77 (CH<sub>3</sub>CO); 22,80 (CH<sub>3</sub>CO); 22,96 (CH<sub>3</sub>CO); 32,66 (CH<sub>2</sub>CHS); 33,33 (CH<sub>2</sub>CHS); 47,36 (q, J= 32 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 47,65 (q, J= 32 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 70,45 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,73 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 76,00 (CHS); 78,30 (CHS); 124,63 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 124,71 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 168,95 (C=O); 169,67 (C=O); 170,48 (C=O); 170,72 (C=O); 209,33 (C=S); 209,86 (C=S).

15

IR (ν, cm<sup>-1</sup>)(CCl<sub>4</sub>)

3429 (NH); 2982; 1767 (C=O); 1706 (C=O); 1503; 1369; 1235; 1188; 1137; 1049.

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

288 (M-AcOH+H<sup>+</sup>); 348 (MH<sup>+</sup>); 365 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

38,03

4,64

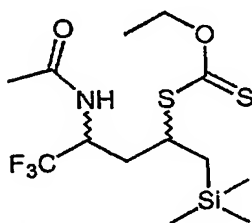
Trouvé (%)

37,79

4,51

## 25 Exemple 5 :

Ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthylbutyl) dithiocarbonique ester O-éthylrique



C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si M= 375,55 g.mol<sup>-1</sup>



Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg ( 0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 364  $\mu$ l (2,29 mmol) d'allyl-triméthyl-silane dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9 à 2/8).

Produit :

10 Premier diastéréoisomère :

R<sub>f</sub> (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9) = 0,38, cristallin incolore.

Second diastéréoisomère :

R<sub>f</sub> (acétate d'éthyle-éther de pétrole 1/9) = 0,19, cristallin incolore.

15 Rendement :

95% (2 diastéréoisomères dans un rapport 40/60)

Premier diastéréoisomère (majoritaire)

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

20 0,03 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0,85-1,16 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1,42 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,93-2,16 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,11 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 3,64 (m, 1H, CHS); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,71 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 6,00 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

25 RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

-0,82 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 13,87 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 19,48 (CH<sub>2</sub>); 23,12 (CH<sub>3</sub>CO); 37,37 (CH<sub>2</sub>); 43,79 (CHS); 48,44 (q, J= 32 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 70,29 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 124,99 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,34 (NC=O); 215,11 (C=S).

30 IR ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

3432 (NH); 2956; 1701 (C=O); 1507; 1250; 1218; 1184; 1130; 1112; 1051.

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

254 (M-HSCSOEt+H<sup>+</sup>); 376 (MH<sup>+</sup>); 393 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

5	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	41,58	6,44
		Trouvé (%)	41,48	6,41

Second diastéréoisomère (minoritaire)

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

0,07 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1,04-1,19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1,40 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,94-2,21 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,03 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 4,02 (m, 1H, CHS); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,84 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 6,03 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

-0,68 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 13,86 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 23,18 (CH<sub>2</sub>); 23,26 (CH<sub>3</sub>CO); 35,07 (CH<sub>2</sub>); 44,98 (CHS); 48,50 (q, J= 28 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 70,11 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 125,13 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,09 (NC=O); 213,53 (C=S).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

3441 (NH); 2955; 1704 (C=O); 1441; 1367; 1251; 1217; 1183; 1129; 1112; 1048.

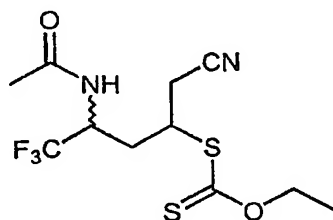
Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

254 (M-HSCSOEt+H<sup>+</sup>); 376 (MH<sup>+</sup>); 393 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

25	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	41,58	6,44
		Trouvé (%)	41,49	6,45

**Exemple 6 :**

**Ester de l'acide dithiocarbonique S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyl) ester O-éthylique**



5

**Réaction :**

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg ( 0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 184  $\mu\text{L}$  (2,29 mmol) de but-3-enenitrile dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 15% de DLP et 4

10 heures et 30 minutes de reflux.

**Purification :**

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

**Produit :**

Huile épaisse jaune pâle.

15 **Rendement :**

87% (2 diastéréoisomères dans un rapport 4/6).

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

1,39 (t, J= 7,0 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,40 (t, J= 7,0 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,99 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ); 2,06 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ); 2,02-2,31 (m, 4H,  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$ ); 2,82-3,02 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 3,92 (m, 1H, CHS); 4,01 (m, 1H, CHS); 4,61 (q, J= 7,0 Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 4,73 (m, 1H,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 4,82 (m, 1H,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 6,90 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 7,01 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

20

25 RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)

13,66 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 22,28 ( $\text{CH}_2$ ); 22,79 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 24,21 ( $\text{CH}_2$ ); 30,40 ( $\text{CH}_2$ ); 31,39 ( $\text{CH}_2$ ); 42,48 (CHS); 43,11 (CHS); 48,20 (q, J= 30 Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 48,27 (q, J= 30 Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 70,98 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 71,14 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 116,53 (CN); 116,90 (CN); 124,52

(q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 124,71 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,93 (C=O); 171,24 (C=O); 211,24 (C=S); 211,34 (C=S).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>)(CCl<sub>4</sub>)

5 3438 (NH); 2984; 1701 (C=O); 1505; 1442; 1369; 1237; 1191; 1139; 1112; 1049.

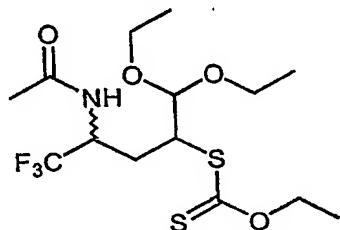
Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

329 (MH<sup>+</sup>); 346 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

10	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	40,23	4,60
		Trouvé (%)	40,39	4,53

15 **Exemple 7 :**

**Ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique**



C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> M= 391,47 g.mol<sup>-1</sup>

20 **Réaction :**

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 351 μL (2,29 mmol) de 3,3-diéthoxy-propène dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure 30 minutes de reflux.

25 **Purification :**

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

**Produit :**

Huile épaisse jaune pâle.

Rendement :

95% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1).

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

- 5 1,16 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,17 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,20 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,21 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,38 (t, J= 7,0 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,80-2,19 (m, 3H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 1,98 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,05 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,49 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,43-3,76 (m, 8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 3,95-4,05 (m, 2H, CHS); 4,52 (d, J= 3,0 Hz, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>); 4,59 (d, J= 3,0 Hz, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>); 4,61 (q, J= 7,0 Hz, 4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,73-4,91 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 6,19 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 6,31 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).
- 10

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

- 13,78 (2 x CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 15,08 (2 x CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 15,15 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 15,34 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 23,04 (CH<sub>3</sub>CO); 23,13 (CH<sub>3</sub>CO); 25,80 (CH<sub>2</sub>CHS); 28,46 (CH<sub>2</sub>CHS); 48,42 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 49,08 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 49,88 (CHS); 50,44 (CHS); 64,09 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 64,31 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 64,76 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65,54 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,54 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,63 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 102,75 (CH(OEt)<sub>2</sub>); 103,95 (CH(OEt)<sub>2</sub>); 124,94 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 125,17 (q, J= 283 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,14 (C=O); 171,32 (C=O); 213,91 (C=S); 214,79 (C=S).
- 15
- 20

IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

3443 (NH); 2979; 2930; 2875; 1741 (C=O); 1703 (C=O); 1508; 1443; 1370; 1341; 1284; 1218; 1185; 1135; 1112; 1054.

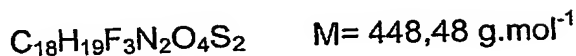
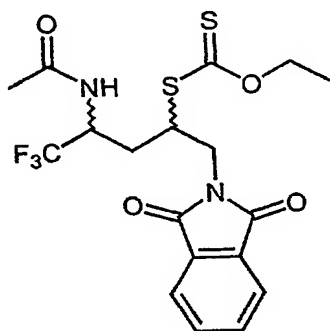
25

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

346 (M-EtOH+H<sup>+</sup>).

**Exemple 8 :**

**Ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique**

**Réaction :**

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg ( 0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 286 mg (1,53 mmol) d'allyl phthalimide dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 10% de DLP et 3 heures de reflux.

**Purification :**

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 4/6).

**Produit :**

15 Cristallin incolore.

**Rendement :**

77% (2 diastéréoisomères dans un rapport 6/4)

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

20 1,33 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,37 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,02-2,24 (m, 4H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,02 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,19 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 3,93-4,06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N); 4,16-4,23 (m, 1H, CHS); 4,23-4,30 (m, 1H, CHS); 4,51 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,57 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,90-5,11 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 6,44 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 6,53 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 7,70-7,73 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>);  
25 7,79-7,84 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

13,62 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 13,71 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 23,13 (CH<sub>3</sub>CO); 23,19 (CH<sub>3</sub>CO); 23,96 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 30,42 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 39,03 (CH<sub>2</sub>N); 41,56 (CH<sub>2</sub>N); 45,89 (CHS); 46,34 (CHS); 48,24 (q, J= 31 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 48,62 (q, J= 31 Hz, CF<sub>3</sub>CH);  
 5 70,68 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,71 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 123,52 (CH<sub>Ar</sub>); 123,61 (CH<sub>Ar</sub>); 124,85 (q, J= 279 Hz, CF<sub>3</sub>); 124,99 (q, J= 280 Hz, CF<sub>3</sub>); 131,67 (C<sub>qAr</sub>); 131,72 (C<sub>qAr</sub>); 134,36 (2 x CH<sub>Ar</sub>); 168,17 (2 x C=O<sub>Ar</sub>); 168,24 (2 x C=O<sub>Ar</sub>); 170,34 (C=O); 170,75 (C=O); 211,90 (C=S); 212,75 (C=S).

10 IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

3441 (NH); 2983; 1776 (C=O); 1722 (C=O); 1504; 1468; 1441; 1392; 1366; 1227; 1187; 1134; 1112; 1050.

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

15 449 (MH<sup>+</sup>); 366 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

48,21

4,27

Trouvé (%)

48,61

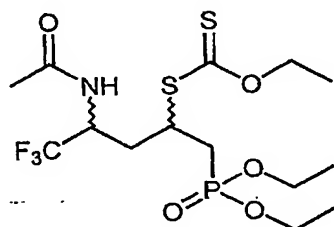
4,42

20

### Exemple 9 :

Ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoropentyl)-phosphonique diéthylique

25



C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>PS<sub>2</sub> M= 439,45 g.mol<sup>-1</sup>

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg (0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 407 mg (2,29 mmol) de diéthyle ester d'acide phosphonique dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après

5 addition de 5% de DLP et 1 heure 30 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane-méthanol 99/1).

Produit :

Huile jaune pâle.

10 Rendement :

86% (2 diastéréoisomères dans un rapport 6/4)

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,29 (t, J= 7,6 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,30 (t, J= 7,0 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,25 (t, J= 7,0  
15 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,36 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,99 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,02 (s,  
3H, COCH<sub>3</sub>); 2,06-2,45 (m, 8H, CH<sub>2</sub>P + CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,92-4,16 (m, 10 H,  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> + CHS); 4,53-4,61 (m, 4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,65-4,79 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 7,05 (d,  
J= 8,8 Hz, 1H, NH); 7,10 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

20 RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

13,68 (2 x CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 16,34 (m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OP); 22,90 (2 x CH<sub>3</sub>CO); 29,02 (d, J= 138  
Hz, CH<sub>2</sub>P); 31,26 (CF<sub>3</sub>CH (NAc)CH<sub>2</sub>); 31,45 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 31,75 (d, J= 135  
Hz, CH<sub>2</sub>P); 41,52 (CHS); 42,09 (CHS); 48,37 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 48,68 (q, J=  
30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 62,21 (m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OP); 70,35 (2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 124,85 (2 x q, J=  
25 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,51 (C=O); 170,67 (C=O); 212,20 (C=S); 212,87 (C=S).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

3309 (NH); 2983; 1699 (C=O); 1532; 1442; 1390; 1368; 1291; 1227; 1186; 1135;  
1112; 1048; 1028.

30

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

318 (M-HSCSOEt+H<sup>+</sup>); 440 (MH<sup>+</sup>); 457 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).



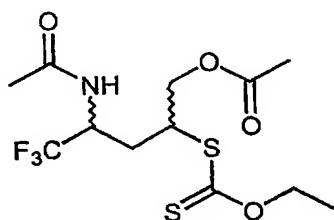
Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	38,26	5,73
	Trouvé (%)	38,01	5,81

5

**Exemple 10 :**

**Ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoropentyl acétique**

10

**Réaction :**

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg ( 0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 247  $\mu\text{L}$  (3 mmol) d'acétate d'allyl dans 1,5 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure 30 minutes de reflux.

15

**Purification :**

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

**Produit :**

20 Huile jaune pâle.

**Rendement :**

84% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1).

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

25 1,38 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,40 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,89-2,15 (m, 3H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 1,99 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,06 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,07 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,08 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,20-2,27 (m, 3H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,92-3,98 (m, 1H, CHS); 4,09-4,15 (m, 1H, CHS); 4,24-4,41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>); 4,60 (q,

$J = 7,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 4,62 (q,  $J = 7,0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 4,72-4,91 (m, 2H,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 6,50 (d,  $J = 9,4$  Hz, 1H, NH); 6,64 (d,  $J = 9,4$  Hz, 1H, NH).

$\text{RMN}^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)

- 5 13,71 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 13,73 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 20,69 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 20,78 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 22,97 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 22,99 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 29,04 ( $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$ ); 30,12 ( $\text{CF}_3\text{CH}(\text{NAc})\text{CH}_2$ ); 45,62 (CHS); 46,00 (CHS); 48,36 (q,  $J = 30$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 48,49 (q,  $J = 30$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}$ ); 63,98 ( $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ); 65,94 ( $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ); 70,71 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 70,83 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 124,75 (q,  $J = 281$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 124,99 (q,  $J = 281$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 170,49 (C=O);
- 10 170,64 (C=O); 170,75 (C=O); 170,86 (C=O); 212,39 (C=S); 212,94 (C=S).

IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CCl}_4$ )

3442 (NH); 2984; 1752 (C=O); 1703 (C=O); 1506; 1442; 1381; 1367; 1340; 1227; 1186; 1137; 1112; 1052.

15

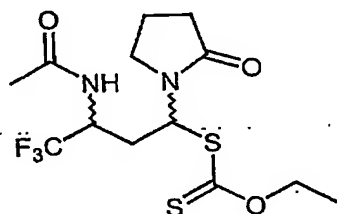
Masse (IC,  $\text{NH}_3$ )

302 (M-HOAc+ $\text{H}^+$ ); 362 ( $\text{MH}^+$ ); 379 ( $\text{MNH}_4^+$ ).

20	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	39,88	5,02
		Trouvé (%)	40,08	5,07

### Exemple 11 :

- 25 Ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1yl)-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylique



$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$   $M = 372,43 \text{ g.mol}^{-1}$

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 200 mg ( 0,77 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 104  $\mu$ L (mmol) de vinyl-pyrrolidin-2-one dans 1,5 ml  
 5 de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 10% de DLP et 3 heures de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane–méthanol 98/2).

Produit :

10 Huile jaune pâle instable conduisant à l'énamide de l'exemple 13.

Rendement :

62% (2 diastéréoisomères dans un rapport 4/6)

21% de l'énamide de l'exemple 13

15 RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,41 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,42 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,02-2,26 (m, 7H, CH<sub>2</sub>CO + CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,07 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,09 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,35-2,42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,60-2,67 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,41-3,57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N); 4,50-4,62 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 4,64 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,65  
 20 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,74-4,86 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 5,90 (dd, J= 12,3 Hz, 4,1 Hz, 1H, CHS); 6,02 (dd, J= 8,2 Hz, 7,6 Hz, 1H, CHS); 6,69 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 7,29 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH).

RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

25 13,68 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 13,76 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 18,00 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 18,15(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 22,94 (CH<sub>3</sub>CO); 23,02 (CH<sub>3</sub>CO); 30,66 (CH<sub>2</sub>CO); 30,84 (CH<sub>2</sub>CO); 31,06 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 31,25 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 44,95 (CH<sub>2</sub>N); 45,24 (CH<sub>2</sub>N); 47,49 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 48,08 (q, J= 32 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 58,33 (CHS); 58,98 (CHS); 70,62 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,71 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 124,75 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 124,82 (q, J= 282  
 30 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,54 (C=O); 170,86 (C=O); 175,52 (C=O); 175,57 (C=O); 210,06 (C=S); 211,76 (C=S).

IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CCl}_4$ )

3439 (NH); 3298 (NH); 2984; 1703 (C=O); 1501; 1416; 1368; 1286; 1265; 1226; 1183; 1132; 1111; 1049.

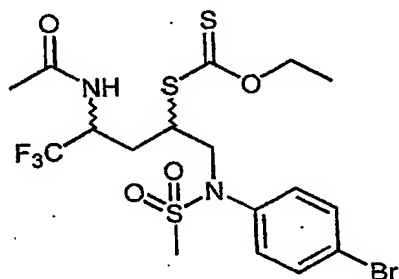
5

Masse (IC,  $\text{NH}_3$ )

251 ( $\text{M-HSCSOEt}+\text{H}^+$ ); 268 ( $\text{M-HSCSOEt}+\text{NH}_4^+$ ); 373 ( $\text{MH}^+$ ); 390 ( $\text{MNH}_4^+$ ).

10 **Exemple 12 :**

**Ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-[(4-bromo-phenyl)-méthanesulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylque**



$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$   $M=551,463 \text{ g.mol}^{-1}$

15 **Réaction :**

Effectuée selon le mode opératoire général avec 261 mg (1 mmol) de xanthate de l'exemple 1 et 580 mg (2 mmol) de *N*-allyl-*N*-(4-bromo-phenyl)-methanesulfonamide dans 2 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 20% de DLP et 7 heures de reflux.

20 **Purification :**

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 4/6).

**Produit :**

Mousse blanche.

**Rendement :**

25 **77% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)**

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,29 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 1,33 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 1,86 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>) ; 1,90-2,04 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>) ; 1,94 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>) ; 2,19-2,30 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>) ; 2,83 (s, 6H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 3,56-3,70 (m, 2H, CHS) ; 3,81-  
 5 3,96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N) ; 4,44-4,57 (m, 4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,70-4,83 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH) ;  
 6,50 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH) ; 6,67 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH) ; 7,20 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>(HC=CNSO<sub>2</sub>)) ; 7,30 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>(HC=CNSO<sub>2</sub>)) ; 7,51 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>(HC=CBr)) ; 7,54 (d, J= 8,2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>(HC=CBr)).

10 RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

13,53 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) ; 13,61 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) ; 22,64 (CH<sub>3</sub>CO) ; 22,75 (CH<sub>3</sub>CO) ; 28,18 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>) ; 29,52 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>) ; 36,70 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) ; 36,97 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) ; 44,84 (CHS) ; 45,67 (CHS) ; 48,03 (q, J= 32 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>CH) ; 51,40 (CH<sub>2</sub>N) ; 53,37 (CH<sub>2</sub>N) ; 70,61 (2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 122,64 (2 x C<sub>qAr</sub>.Br) ; 124,64 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>) ; 124,79 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>) ; 130,32 (CH<sub>Ar</sub>.) ; 130,43 (CH<sub>Ar</sub>.) ;  
 15 132,73 (2 x CH<sub>Ar</sub>.) ; 137,14 (C<sub>qAr</sub>.NSO<sub>2</sub>) ; 137,31 (C<sub>qAr</sub>.NSO<sub>2</sub>) ; 170,43 (C=O) ; 170,72 (C=O) ; 211,49 (C=S) ; 212,54 (C=S).

IR ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

20 3437 (NH) ; 2984 ; 1700 (C=O) ; 1488 ; 1442 ; 1358 ; 1227 ; 1187 ; 1162 ; 1140 ; 1112 ; 1050 ; 1012.

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

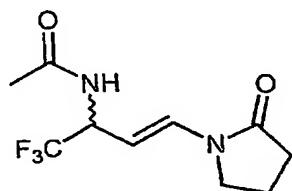
552 (MH<sup>+</sup>) ; 569 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

25

Microanalyse	Elément :	Carbone	Hydrogène
	Calculé (%)	37,03	4,02
	Trouvé (%)	37,06	4,11

30

## TRANSFORMATIONS DES ADDUITS DE FORMULE (II)

**Exemple 13 :*****N*-[3-(2-Oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide**

$$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2 \quad M = 250,22 \text{ g.mol}^{-1}$$

5

Réaction :

Une solution du xanthate de l'exemple 11 (170 mg, 045 mmol) dans 5 ml de chlorobenzène est portée au reflux pendant 2 heures. Le brut réactionnel est ramené à température ambiante puis concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

10

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (dichlorométhane-méthanol 98/2).

Produit :

Huile jaune pâle.

15 Rendement :

Quantitatif.

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

2,03 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,06-2,14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,46 (dd, J= 7,3 Hz, 7,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CO); 3,49 (dd, J= 7,3 Hz, 7,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 4,87 (dd, J= 14,7 Hz, 6,4 Hz, 1H, CH=CHN); 5,22 (qdd, J= 9,4 Hz, 7,6 Hz, 6,4 Hz, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 7,20 (d, J= 14,7 Hz, 1H, CH=CHN); 7,43 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

20

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

17,33 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 22,82 (CH<sub>3</sub>CO); 31,04 (CH<sub>2</sub>CO); 45,09 (CH<sub>2</sub>N); 50,60 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 101,48 (CH=CHN); 124,53 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 128,57 (CH=CHN); 170,28 (C=O); 173,84 (C=O).

25

IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CCl}_4$ )

3444 (NH); 2980; 1708 (C=O); 1667; 1558; 1497; 1400; 1262; 1235; 1186; 1131.

5 Masse (IC,  $\text{NH}_3$ )

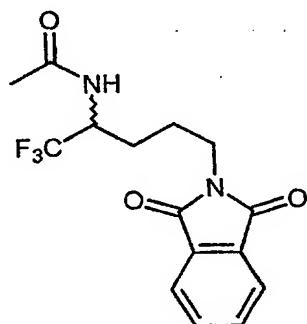
251 ( $\text{MH}^+$ ); 268 ( $\text{MNH}_4^+$ ).

10	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	48,00	5,24
		Trouvé (%)	47,62	5,31

#### Exemple 14 :

*N*-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl] acétamide

15



$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$      $M = 328,29 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Réaction :

A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate adduit de l'exemple 8 (250 mg, 0,56 mmol) dans 4 ml propan-2-ol est additionné du DLP à raison de 10 mol% (22mg, 0,056 mmol) toutes les heures. La réaction est  
20 arrêtée après 11 heures de reflux et addition de 110% de DLP (244 mg, 0,61 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

#### Purification :

25 Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 4/6).

Produit :

Cristallin blanc.

5 Rendement :

78%

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,48-1,60 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 1,74-1,89 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N +  
 10 CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,69 (t, J= 6,8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4,59-4,72 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH);  
 6,40 (d, J= 9,3 Hz, 1H, NH); 7,69-7,71 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>); 7,79-7,81 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

23,02 (CH<sub>3</sub>CO); 24,72 (CH<sub>2</sub>); 25,14 (CH<sub>2</sub>); 37,25 (CH<sub>2</sub>N); 50,18 (q, J= 30 Hz,  
 15 CF<sub>3</sub>CH); 123,35 (2 x CH<sub>Ar</sub>); 125,05 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 131,93 (Cq<sub>Ar</sub>); 134,19 (2  
 x CH<sub>Ar</sub>); 168,48 (2 x C=O<sub>Ar</sub>); 170,55 (C=O).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>)(CCl<sub>4</sub>)

3445 (NH); 2932; 1774 (C=O); 1717 (C=O); 1505; 1438; 1396; 1369; 1244; 1187;  
 20 1136.

PF (°C)

179-180 (acétate d'éthyle - heptane)

25 Masse (IC, NH<sub>3</sub>)329 (MH<sup>+</sup>); 345 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

54,88

4,61

Trouvé (%)

54,84

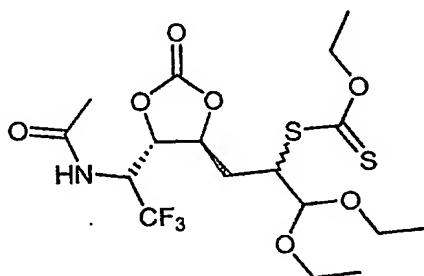
4,58

30



**Exemple 15 :**

Ester de l'acide dithiocarbonique S-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoroéthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} ester O-éthylque



5

**Réaction :**

Effectuée selon le mode opératoire général avec 95 mg (0,27 mmol) de xanthate de l'exemple 3 et 125  $\mu\text{l}$  (0,82 mmol) de 3,3-diéthoxy-propène dans 1 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 1 heure de reflux.

10

**Purification :**

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle-éther de pétrole 3/7).

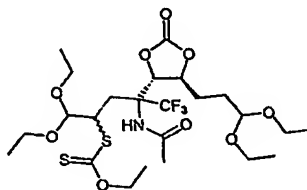
**Produit :**

Huile jaune pâle.

15

**Rendement :**

40% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1), isolé avec 17% du produit de double addition :



20

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) b(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,17 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,19 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,22 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,23 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,42 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,43 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,95-2,15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHS); 2,07 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,09 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,37-2,45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHS); 3,42-3,82 (m,

8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,05-4,15 (m, 2H, CHS); 4,49-4,59 (m, 2H, CHOCO); 4,59 (s, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>); 4,60 (s, 1H, CH(OEt)<sub>2</sub>); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,64 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,77-4,89 (m, 1H, CHOCO); 4,97-5,09 (m, 3H, CF<sub>3</sub>CH + CHOCO); 6,81 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 6,83 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

5

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

13,78 (2 x CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 15,15 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 15,23 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 15,29 (2 x CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 22,70 (CH<sub>3</sub>CO); 22,78 (CH<sub>3</sub>CO); 33,22 (CH<sub>2</sub>CHS); 34,24 (CH<sub>2</sub>CHS); 48,94 (CHS); 49,66 (CHS); 51,01 (q, J= 31 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 51,08 (q, J= 31 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 64,36 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 64,47 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65,35 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65,59 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,75 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,84 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 76,37 (CHOCO); 77,10 (CHOCO); 77,91 (CHOCO); 78,39 (CHOCO); 103,49 (CH(OEt)<sub>2</sub>); 103,57 (CH(OEt)<sub>2</sub>); 123,58 (q, J= 282 Hz, CF<sub>3</sub>); 123,64 (q, J= 283 Hz, CF<sub>3</sub>); 153,34 (OC=O); 153,46 (OC=O); 170,58 (NC=O); 170,70 (NC=O); 212,76 (C=S); 213,04 (C=S).

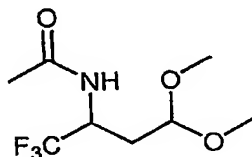
15

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

433 (M-EtOH+H<sup>+</sup>); 496 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

## 20 Exemple 16:

**N-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide**



C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>

M= 229,20 g.mol<sup>-1</sup>

### Réaction :

25 A une solution du xanthate de l'exemple 4 (200 mg, 0,57 mmol) dans 10 ml de méthanol est ajoutée une quantité catalytique d'acide (±)-10-camphorsulfonique. L'ensemble est portée au reflux pendant 24 heures. Le brut réactionnel est alors ramené à température ambiante puis concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 7/3).

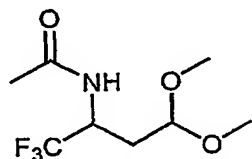
5 Produit :

Cristallin incolore.

Rendement :

72% (10% de l'aldéhyde correspondant au produit déprotégé sont également isolés).

10



RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm)(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,90 (ddd, J= 14,4 Hz, 10,0 Hz, 4,0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>); 2,04 (ddd, J= 14,4 Hz, 7,6 Hz, 3,3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>); 2,02 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 3,31 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3,33 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>);  
15 4,43 (dd, J= 7,6 Hz, 4,0 Hz, 1H, CH(OMe)<sub>2</sub>); 4,66-4,78 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 6,66 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

22,97 (CH<sub>3</sub>CO); 31,69 (CH<sub>2</sub>); 47,54 (q, J= 31 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 53,29 (OCH<sub>3</sub>); 53,88  
20 (OCH<sub>3</sub>); 101,55 (CH(OMe)<sub>2</sub>); 125,09 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,46 (NC=O).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

3444 (NH); 2936; 2833; 1704 (C=O); 1505; 1434; 1371; 1285; 1248; 1188; 1138;  
1065.

25

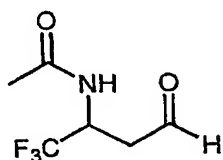
PF (°C)

56-58 (acétate d'éthyle-heptane).

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

198 (M-MeOH+H<sup>+</sup>); 230 (MH<sup>+</sup>).

5	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	41,92	6,16
		Trouvé (%)	41,84	6,09

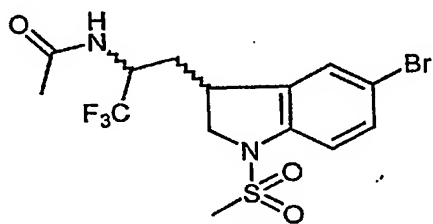


- 10 RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  
 2,01 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,79-2,83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 5,08-5,21 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 7,15 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH); 9,68 (s, 1H, HC=O).

- RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  
 15 22,76 (CH<sub>3</sub>CO); 41,86 (CH<sub>2</sub>); 45,85 (q, J= 33 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 124,76 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,54 (NC=O); 197,18 (HC=O).

### Exemple 17 :

- 20 *N*-[1-(5-Bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yl)méthyl]-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide



C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S M= 429,25 g.mol<sup>-1</sup>

Réaction :

A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate adduit de l'exemple 12 (396 mg, 0,72 mmol) dans 4 ml de 1,2-dichloroéthane est additionné du DLP à raison de 10 mol% (28mg, 0,07 mmol) toutes les heures. La  
 5 réaction est arrêtée après 11h de reflux et addition de 110% de DLP (314 mg, 0,790 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 5/5).

10 Produit :

Cristallin blanc.

Rendement :

90% (2 diastéréoisomères dans un rapport 6/4)

## 15 Premier diastéréoisomère (majoritaire)

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 400 MHz)

1,92-2,10 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 1,97 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,18-2,24 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,01 (s, 3H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,52-3,63 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH); 3,83 (d, J= 10,3 Hz, 5,4 Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>); 4,15 (d, J= 10,3 Hz, 10,0 Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>); 4,80-4,95  
 20 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 7,29 (d, J= 8,6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>(HC=CNSO<sub>2</sub>)); 7,41 (d, J= 8,6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>(HC=CBr)); 7,66 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>(HC=CBr)); 7,76 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm)(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 400 MHz)

22,76 (CH<sub>3</sub>CO); 33,25 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 34,82 (NCH<sub>2</sub>); 37,40 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 49,28  
 25 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 57,08 (NCH<sub>2</sub>); 115,83 (CH<sub>Ar</sub>); 116,26 (Cq<sub>Ar</sub>); 126,42 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 129,51 (CH<sub>Ar</sub>); 132,12 (CH<sub>Ar</sub>); 137,35 (Cq<sub>Ar</sub>); 142,52 (Cq<sub>Ar</sub>); 170,72 (C=O).

## Second diastéréoisomère (minoritaire)

30 RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 400 MHz)

1,96-2,07 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,03 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,20-2,27 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,02 (s, 3H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,57-3,66 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH); 3,82 (d, J=

10,0 Hz, 7,5 Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>); 4,11 (d, J= 10,0 Hz, 9,5 Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>); 4,74-4,87 (m, 1H, CF<sub>3</sub>CH); 7,29 (d, J= 8,5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>(HC=CNSO<sub>2</sub>)); 7,40 (d, J= 8,5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>(HC=CBr)); 7,41 (s, 1H, H<sub>Ar</sub>(HC=CBr)); 7,67 (d, J= 9,3 Hz, 1H, NH).

5 RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 400 MHz)  
22,77 (CH<sub>3</sub>CO); 32,87 (CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 34,70 (NCH<sub>2</sub>); 36,71 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 49,04 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 56,42 (NCH<sub>2</sub>); 115,86 (CH<sub>Ar</sub>.); 116,22 (Cq<sub>Ar</sub>.); 126,50 (q, J= 281 Hz, CF<sub>3</sub>); 128,38 (CH<sub>Ar</sub>.); 131,99 (CH<sub>Ar</sub>.); 137,83 (Cq<sub>Ar</sub>.); 142,79 (Cq<sub>Ar</sub>.); 170,87 (C=O).

10

Analyses sur le mélange de diastéréoisomères

IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (nujol)

3285 (NH); 1759 (C=O); 1549; 1352; 1307; 1269; 1214; 1161; 1128; 1112.

15

Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

430 (MH<sup>+</sup>); 447 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

20

Microanalyse

Elément:

Carbone

Hydrogène

Calculé (%)

39,17

3,76

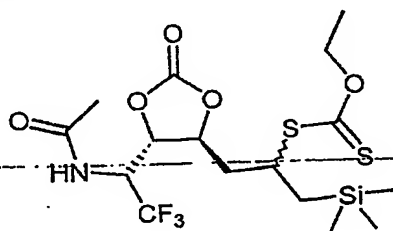
Trouvé (%)

38,73

3,69

### Exemple 18 :

25 Ester de l'acide S-{2-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl]-1-triméthylsilanylméthyl-éthyl} dithiocarbonique ester O-éthylrique



C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Si M= 461,59 g.mol<sup>-1</sup>

Réaction :

Effectuée selon le mode opératoire général avec 130 mg (0,37 mmol) de xanthate de l'exemple 3 et 178  $\mu$ l (1,12 mmol) d'allyl-triméthyl-silane dans 1 ml de 1,2-dichloroéthane. La réaction est terminée après addition de 5% de DLP et 45 minutes de reflux.

Purification :

Chromatographie sur gel de silice (éther-éther de pétrole 3/7).

Produit :

10 Huile jaune pâle.

Rendement :

72% (2 diastéréoisomères dans un rapport 1/1)

RMN<sup>1</sup>H ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

15 0,07 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,08 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,96-1,15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1,41 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,42 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,12 (s, 6H, 2 x COCH<sub>3</sub>); 2,14-2,35 (m, 4H, 2 x OCHCH<sub>2</sub>CHS); 3,83-3,90 (m, 1H, CHS); 3,90-3,97 (m, 1H, CHS); 4,54-4,62 (m, 2H, 2 x CHSCH<sub>2</sub>CHO); 4,63 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,64 (q, J= 7,0 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,75 (d, 1H, J= 5,8 Hz, 1H, CF<sub>3</sub>CHCH(NAc)CHO); 4,84 (d, 1H, J= 6,58 Hz, 1H, CF<sub>3</sub>CHCH(NAc)CHO); 4,93-5,04 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 7,45 (d, J= 10,5 Hz, 1H, NH); 7,47 (d, J= 10,5 Hz, 1H, NH).

RMN<sup>13</sup>C ( $\delta$ , ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

25 -0,79 à -0,65 (m, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 13,81 (2 x CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 20,99 (OCHCH<sub>2</sub>CHS); 22,57 (2 x CH<sub>3</sub>CO); 22,92 (OCHCH<sub>2</sub>CHS); 41,29 (CH<sub>2</sub>Si); 42,12 (CH<sub>2</sub>Si); 43,72 (CHS); 44,33 (CHS); 50,70 (q, J= 32 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>CH); 70,25 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 70,29 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 76,75 (CHOC=O); 77,19 (CHOC=O); 77,83 (CHOC=O); 77,99 (CHOC=O); 123,45 (q, J= 283 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>); 154,02 (OC=O); 154,13 (OC=O); 171,66 (NC=O); 171,83 (NC=O); 213,11 (C=S); 213,22 (C=S).

IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CCl}_4$ )

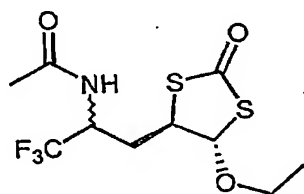
3435 (NH); 3328 (NH); 2954; 1807 (C=O); 1697 (C=O); 1502; 1371; 1301; 1277;  
1251; 1221; 1189; 1142; 1111; 1050.

5 Masse (IC,  $\text{NH}_3$ )

340 ( $\text{M-HSCSOEt}+\text{H}^+$ ); 463 ( $\text{MH}^+$ ); 480 ( $\text{MNH}_4^+$ ).

### Exemple 19 :

10 *N*-[1-(5-éthoxy-2-oxo-[1,3]dithiolan-4-yl)méthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-  
acétamide



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}_2$   $M = 317,35 \text{ g.mol}^{-1}$

### Réaction :

15 A une solution du xanthate adduit de l'exemple 7 dans 10 ml de méthanol sont  
additionnées 4 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après 48h à température  
ambiante le méthanol est évaporé sous pression réduite et le résidu repris dans  
du dichlorométhane. Une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium est  
ajoutée et la phase organique est séparée. Après séchage sur sulfate de  
20 magnésium, filtration et concentration sous vide, le résidu organique est alors  
purifié.

### Purification :

Chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle—éther de pétrole 3/7).

### Produit :

25 Huile jaune pâle.

### Rendement :

21%



RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

1,24 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,27 (t, J= 7,0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,02-2,08 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,07 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,08 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); 2,45 (ddd, 1H, J= 14,6 Hz, 8,2 Hz, 4,1 Hz, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 2,57 (ddd, 1H, J= 14,6 Hz, 10,0 Hz, 2,9 Hz, 1H, CF<sub>3</sub>CH(NAc)CH<sub>2</sub>); 3,44-3,54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,70-3,84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4,03-4,07 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHS); 4,30-4,75 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHS); 4,67-4,88 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 5,52 (d, J= 1,9 Hz, 1H, SCH(OEt)); 5,60 (d, J= 3,5 Hz, 1H, SCH(OEt)); 6,59 (d, J= 10,0 Hz, 1H, NH); 6,63 (d, J= 9,4 Hz, 1H, NH).

10 RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)

14,45 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14,66 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 22,97 (CH<sub>3</sub>CO); 23,07 (CH<sub>3</sub>CO); 28,25 (CH<sub>2</sub>CHS); 33,31 (CH<sub>2</sub>CHS); 47,95 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 48,87 (q, J= 30 Hz, CF<sub>3</sub>CH); 53,21 (CH<sub>2</sub>CHS); 54,49 (CH<sub>2</sub>CHS); 65,68 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65,92 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 90,58 (SCH(OEt)); 94,07 (SCH(OEt)); 123,51 (q, J= 282 Hz, CF<sub>3</sub>); 123,58 (q, J= 282 Hz, CF<sub>3</sub>); 170,85 (NC=O); 171,14 (NC=O); 195,48 (SC=O); 195,67 (SC=O).

IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (CCl<sub>4</sub>)

3439 (NH); 2981; 1701 (C=O); 1666 (C=O); 1549; 1500; 1239; 1192; 1144.

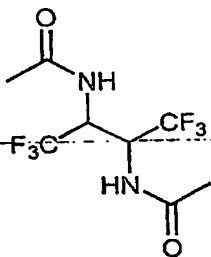
20 Masse (IC, NH<sub>3</sub>)

272 (M-EtOH+H<sup>+</sup>); 318 (MH<sup>+</sup>); 335 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### EXEMPLES DE PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE FORMULE (IV)

##### Exemple 20 :

*N*-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide



C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

M= 280,17.g.mol<sup>-1</sup>

Réaction :

A une solution, préalablement dégazée au reflux sous argon, du xanthate de l'exemple 1 (522 mg, 2 mmol) dans 16 ml de chlorobenzène est additionné du  
5 DLP à raison de 10 mol% (80mg, 0,2 mmol) toutes les 10 minutes. La réaction est arrêtée après 2 heures de reflux et addition de 120% de DLP (960 mg, 2,4 mmol). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite avant d'être purifié

Purification :

10 Par précipitation dans un mélange éther-éther de pétrole 1/9.

Produit :

Solide incolore.

Rendement :

79% (2 diastéréoisomères dans un rapport 7/5)

15

Premier diastéréoisomère (majoritaire)

RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 400 MHz)

1,90 (s, 6H, CH<sub>3</sub>CO); 4,90-5,03 (m, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 8,86 (d, J= 8,7 Hz, 2H, NH).

20 RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 400 MHz)

22,21 (2 x CH<sub>3</sub>CO); 47,77 (q, J= 29 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>CH); 124,01 (q, J= 282 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>); 169,61 (2 x NC=O).

Second diastéréoisomère (minoritaire)

25 RMN<sup>1</sup>H (δ, ppm) ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 400 MHz)

1,98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>CO); 5,17 (qd, J= 8,2 Hz, 9,2 Hz, 2H, CF<sub>3</sub>CH); 8,41 (d, J= 9,2 Hz, 2H, NH).

RMN<sup>13</sup>C (δ, ppm) ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 400 MHz)

30 22,40 (2 x CH<sub>3</sub>CO); 47,19 (q, J= 29 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>CH); 123,89 (q, J= 282 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>); 169,54 (2 x NC=O).

---

Analyses sur le mélange de diastéréoisomères

IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (nujol)

3284 (NH); 3072; 1674 (C=O); 1547; 1340; 1301; 1255; 1238; 1181; 1153; 1108.

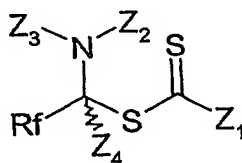
5 Masse (IC,  $\text{NH}_3$ )

281 ( $\text{MH}^+$ ); 298 ( $\text{MNH}_4^+$ ).

10	Microanalyse	Elément:	Carbone	Hydrogène
		Calculé (%)	34,30	3,60
		Trouvé (%)	33,67	3,63

## REVENDICATIONS

1. Composé de formule générale (I) :



FORMULE (I)

dans laquelle :

-  $Z_1$  représente un groupe choisi parmi :

- (i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

- (ii) un groupe  $-OR^a$  ou  $-SR^a$  dans lequel  $R^a$  est un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

- un groupement  $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$  dans lequel :

- $R^b$  et  $R^c$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement  $-NO_2$ ,  $-NCO$ ,  $CN$ , ou un groupement choisi parmi les groupements de type  $-R^f$ ,  $-SO_3R^f$ ,  $-OR^f$ ,  $-SR^f$ ,  $-NR^fR^g$ ,  $-COOR^f$ ,  $-O_2CR^f$ ,  $-CONR^fR^g$ ,  $-NCOR^fR^g$ , dans lesquels  $R^f$  et  $R^g$  désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,

- ou bien  $R^b$  et  $R^c$  forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement  $C=O$  ou  $C=S$  ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et
  - 5    ◦  $R^d$  et  $R^e$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$  ;
  - 10    ◦ ou bien  $R^d$  et  $R^e$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi  $-O-$ ,  $-S-$  et  $-NR^h-$ ; où  $R^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$  ;
- (iii) un groupement  $-NR^lR^l$ , dans lequel :
  - 15    -  $R^l$  et  $R^l$ , représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou
  - 20    -  $R^l$  et  $R^l$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement  $-O-$ ,  $-S-$ , ou  $-NR^h-$ , où  $R^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$ ,
  - 25    -  $Z_2$  et  $Z_3$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou un groupement électroattracteur, étant entendu que l'un au moins des radicaux  $Z_2$  et  $Z_3$  induit un effet électroattracteur vis à vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,
  - 30    -  $Z_4$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et

---

-  $R^f$  représente

- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;

- (ii) halogénoalkyle ;
- (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
- (iv) un radical choisi parmi  $R_A\text{-CF}_2$ ,  $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ,  $R_A\text{-CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)-}$ ,  $\text{CF}_3\text{-C(R}_A\text{)F-}$  et  $(\text{CF}_3)\text{R}_A\text{-}$  avec  $R_A$  choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

et les sels de tels composés.

10

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $Z_4$  est un atome d'hydrogène.

15

3. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $R_f$  est un groupement perfluoroalkyle.

4. Composé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le groupement perfluoroalkyle est le radical trifluorométhyle.

20

5. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'un au moins des groupes  $Z_2$  et  $Z_3$  représente un groupement électroattracteur acyle ou alkoxycarbonyle.

25

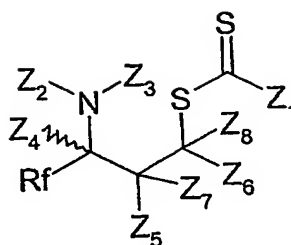
6. Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le groupement électroattracteur est choisi parmi les groupes acétyle, t-butoxycarbonyle et benzyloxycarbonyle.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que l'autre groupe  $Z_2$  ou  $Z_3$  représente un atome d'hydrogène.

30

8. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $Z_1$  représente un groupement  $-\text{OR}^a$ ,  $R^a$  étant tel que défini dans la revendication 1.

9. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que  $R^a$  représente un groupement alkyle.
  - 5 10. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit du dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle.
  - 10 11. Procédé de préparation d'un composé de formule (I), ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :
    - a) une substitution nucléophile de la fonction alkoxy de l'hémiacétal  $Rf-C(OAlk)(OH)Z_4$  par addition d'un dérivé  $Z_2Z_3NH$  de façon à obtenir un composé de formule  $Rf-C(NZ_2Z_3)(OH)Z_4$ , où Alk désigne un groupe alkyle et où  $Rf, Z_2, Z_3$  ont le sens précité,
    - 15 b) une halogénéation de la fonction hydroxyle du composé obtenu à l'issu de l'étape (a),
    - c) une substitution du groupement halogène introduit dans l'étape (b) par un dérivé thiocarbonylsulfanyle sous forme de sel de métal alcalin,  $MS-(CS)-Z_1$ , où  $Z_1$  a le sens précité et où M désigne un métal alcalin.
  - 20 12. Utilisation d'un composé de formule (I) en synthèse organique radicalaire, à titre de source de radicaux  $(Z_2Z_3N)(Rf)(Z_4)C^\bullet$ .
  13. Utilisation selon la revendication 12, pour introduire un groupement  
25  $(Z_2Z_3N)(Rf)(Z_4)C-$  sur une oléfine.
  14. Utilisation selon la revendication 13 pour introduire un groupement 2,2,2-trifluoroéthylamine sur une oléfine.
  - 30 15. Composé de formule (II) :
-



FORMULE (II)

5 dans laquelle :

- Rf, Z1, Z2, Z3 et Z4 sont tels que définis dans les revendications 1 à 10,

10 - Z5, Z6, Z7 et Z8 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, une chaîne polymère, un groupe  $-(CH_2)_m-OR^k$ ,  $-CH(OR^k)(OR^l)-$ ,  $-(CH_2)_m-SR^k$ ,  $-(CH_2)_m-SO_3R^k$ ,  $-(CH_2)_m-NO_2$ ,  $-(CH_2)_m-CN$ ,  $-(CH_2)_m-R^k$ ,  $-(CH_2)_m-PO(OR^kR^l)_2$ ,  $(CH_2)_m-SiR^kR^lR^m$ ,  $-(CH_2)_m-COOR^k$ ,  $-(CH_2)_m-NCOR^k$ ,  $-(CH_2)_m-NR^kR^l$ , dans lesquels :

15 • R<sup>k</sup>, R<sup>l</sup> et R<sup>m</sup> désignent chacun de façon indépendante un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle, alcynyle, aralkyle, alkaryle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,

• ou bien R<sup>k</sup> et R<sup>l</sup> forment ensemble avec l'atome auquel ils sont rattachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle;

• m désignant un nombre entier supérieur ou égal à 1,

20 ou bien Z5, Z6, Z7 et Z8 forment deux à deux un ou plusieurs cycle(s) hydrocarboné(s) ou hétérocycle(s), les groupes Z5, Z6, Z7 ou Z8 ne formant pas de cycle étant choisis parmi les radicaux précités.

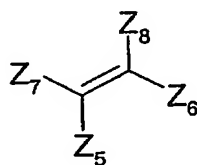
25 16. Composé de formule (II) selon la revendication 15, choisi parmi les composés suivants:

- l'ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,



- l'ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylque,
- l'ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyl acétique,
- 5 - l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthyl-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylque,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylque,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylque,
- 10 - l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylque,
- l'ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl)-phosphonique diéthylque,
- 15 - l'ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl acétique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1yl)-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylque,
- 20 - l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-[(4-bromo-phényl)-méthanesulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylque.

17. Procédé de préparation d'un composé de formule (II), ledit procédé  
25 comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (I), avec au moins une oléfine de formule (III) :



Formule (III)

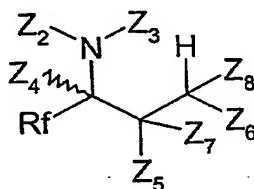
dans laquelle  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$  sont tels que définis dans les revendications 15 et 16, en présence d'une source de radicaux libres, dans un solvant organique inerte vis-à-vis des radicaux, et la récupération dudit composé de formule générale (II).

5

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'oléfine de formule (III) mise en œuvre est choisie parmi : acétate de vinyle, hex-5-èn-2-one, acétate d'allyle, vinyltriméthylsilane, but-3-ènenitrile, 3,3-diéthoxypropène, diéthyle allylphosphonate.

10

19. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (IV) :



Formule (IV)

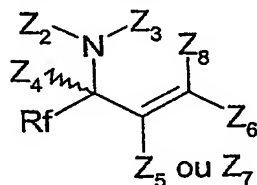
15

dans laquelle  $R_f$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ ,  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$  sont tels que définis dans les revendications 15 et 16,

ledit procédé comprenant la mise en œuvre d'un composé de formule (II) selon les revendications 15 et 16 dans une réaction de réduction.

20

20. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (V) :

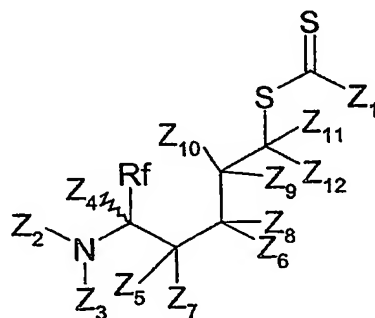


Formule (V)

dans laquelle  $R_f$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ ,  $Z_5$ ,  $Z_6$ ,  $Z_7$  et  $Z_8$  sont tels que définis dans les revendications 15 et 16, étant entendu que l'un au moins des groupes  $Z_5$  et  $Z_7$  représente un atome d'hydrogène,

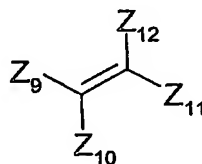
25

21. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VI) :

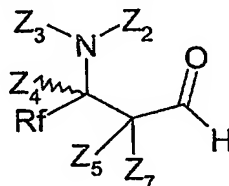


Formule (VI)

ledit procédé comprenant la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) selon les revendications 15 et 16 dans une réaction d'addition radicalaire sur une oléfine de formule:



22. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VII) :



Formule (VII)

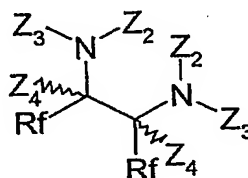
dans laquelle  $R_f$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ ,  $Z_5$ ,  $Z_7$  sont tels que définis dans les revendications 15 et 16,

ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (II) dans laquelle  $Z_6$  et  $Z_8$  représentent chacun un atome d'hydrogène et un groupement acyloxy-, en présence d'un acide organique ou minéral.

23. Composé choisi parmi:

- le *N*-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide,
- le *N*-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl] acétamide,
- l'ester de l'acide *S*-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} dithiocarbonique ester *O*-éthylque,
- le *N*-[1-(5-bromo-1-méthanésulfonyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- le *N*-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide.

24. Composé de formule générale (VIII)

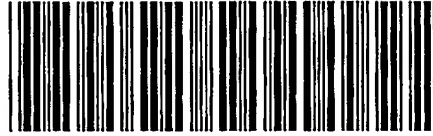


FORMULE (VIII)

dans laquelle  $R_f$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  et  $Z_4$  sont tels que définis dans les revendications 1 à 10.

25. Procédé de préparation d'au moins un composé de formule générale (VIII) tel que défini dans la revendication 24, ledit procédé comprenant une étape de dimérisation radicalaire d'un composé de formule générale (I) tel que défini dans les revendications 1 à 10, et la récupération dudit composé de formule (VIII).

PCT Application  
**FR0302697**



This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**